

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-337525

(43)Date of publication of application : 06.12.1994

(51)Int.Cl. G03G 5/05
G03G 5/05
G03G 5/06

(21)Application number : 05-140808

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1993

(72)Inventor : AKIMOTO TAKAYUKI
HAYASHIDA SHIGERU
MATSUI MEGUMI
ITAGAKI MIKIO

(30)Priority

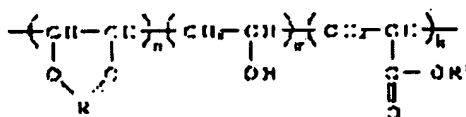
Priority number : 05 74374 Priority date : 31.03.1993 Priority country : JP

(54) COATING LIQUID FOR ELECTRIC CHARGE GENERATING LAYER AND ELECTROPHOTORECEPTOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coating liq. for an electric charge generating layer excellent in electrification ability, dark attenuation, sensitivity and environmental resistance.

CONSTITUTION: This coating liq. for an electric charge generating layer contains a phthalocyanine compsn. (A), a resin binder (B) represented by the formula [where each of R and R1 is alkyl, (m), (n) and (k) show the ratio in the number of repeating units, $k+m+n=1$, $n>m>0$ and $0.3\geq k\geq 0$], 1-5 times (weight) as much melamine resin or benzoguanamine resin (C) as the resin binder and a solvent (D) having both hydroxyl and ether groups in one molecule. This electrophotoreceptor is obtained by using the coating liq.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3190175
[Date of registration] 18.05.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right] 18.05.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開平6-337525

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/05	1 0 2	9221-2H		
	1 0 1	9221-2H		
5/06	3 7 1	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 29 頁)

(21)出願番号	特願平5-140808	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)6月11日	(72)発明者	秋元 孝幸 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(31)優先権主張番号	特願平5-74374	(72)発明者	林田 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(32)優先日	平5(1993)3月31日	(72)発明者	松井 恵 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電荷発生層用塗液及びこれを用いた電子写真感光体

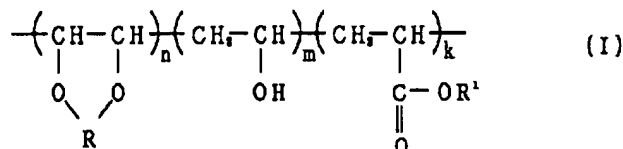
(57) 【要約】

【目的】 帯電性、暗減衰、感度、耐環境性に優れた電荷発生層用塗液を提供する。

【構成】 (A) フタロシアニン組成物、(B) 一般式

(1)

【化 1】

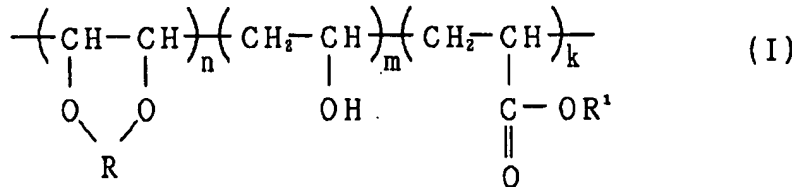


(但し、R及びR'は、各々独立してアルキル基を示し、m、n及びkは、繰り返し単位の個数の比を示し、 $k+m+n=1$ 、 $n>m>0$ 及び $0.3\geq k\geq 0$ である)で表される結合剤樹脂、(C)この結合剤樹脂の1

～5倍量(重量比)のメラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂及び(D)一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒を含有する電荷発生層用塗液並びにこれを用いた電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フタロシアニン組成物、(B) -



(但し、R及びR¹は、各々独立してアルキル基を示し、m、n及びkは、繰返し単位の個数の比を示し、k+m+n=1、n>m>0及び0.3≥k≥0である)で表される結合剤樹脂、(C) この結合剤樹脂の1~5倍量(重量比)のメラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂及び(D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒を含有する電荷発生層用塗液。

【請求項2】 フタロシアニン組成物がチタニルフタロシアニンを含むものである請求項1記載の電荷発生層用塗液。

【請求項3】 フタロシアニン組成物がチタニルフタロシアニン及び中心金属に3価の金属を有するフタロシアニンをアモルファス状態とし、次いで有機溶媒で処理して得られるものである請求項1又は2記載の電荷発生層用塗液。

【請求項4】 3価の金属がインジウムである請求項3記載の電荷発生層用塗液。

【請求項5】 (A) フタロシアニン組成物がCuKαのX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2θ±0.2度)の7.5度、22.5度、24.3度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有するものである請求項1記載の電荷発生層用塗液。

【請求項6】 一般式(I)においてRのアルキル基の炭素数が1~4である請求項1、2、3、4又は5記載の電荷発生層用塗液。

【請求項7】 さらに(E) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒以外の溶媒を含有する請求項1、2、3、4、5又は6記載の電荷発生層用塗液。

【請求項8】 (D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒の蒸発速度をv₁とし、(E) これ以外の溶媒の蒸発速度をv₂としたとき、v₁<v₂である請求項7記載の電荷発生層用塗液。

【請求項9】 (D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒及び(E) これ以外の溶媒がハロゲン原子を含んでいない請求項7又は8記載の電荷発生層用塗液。

【請求項10】 (D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒が、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール又は1-プロポキシ-2-プロパノールである請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の電荷発生層用塗液。

一般式(I)

【化1】

【請求項11】 (D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒が、1-メトキシ-2-プロパノールである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の電荷発生層用塗液。

【請求項12】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11記載の電荷発生層用塗液を用いた電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電荷発生層用塗液及び電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、光導電性物質を感光材料として利用する電子写真感光体においては、セレン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カドミウム等の無機系光導電物質が主に用いられてきた。しかし、これらは一般に毒性の強いものが多く、廃棄する方法にも問題がある。

【0003】 一方、有機光導電性化合物を使用すると、無機系光導電性物質を使用する場合に比べて一般に、毒性が弱く、更に透明性、可とう性、軽量性、表面平滑性、価格等の点で有利であることから、最近、広く研究されてきている。これらの感光体をカールソン法による電子写真装置に適用した場合には、まず、感光体表面に静電画像を形成し、次に、同符号或は異符号に帯電した一般にトナーと称する現像剤により現像し、トナー画像を他の基体、例えば、紙等に転写、定着し、画像を得ることができる。

【0004】 近年、有機光導電性化合物を用いた感光体において、半導体レーザー発振領域800nm前後に感度を有する感光体も多く報告されているが、これらのうち多くのものが電荷発生物質としてフタロシアニン顔料を用い、顔料を結合剤樹脂に分散させた塗液をもちいて感光層を形成している。

【0005】 顔料であるフタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によってもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。

【0006】 例えばチタニルフタロシアニンには種々の結晶形が存在し、その結晶形の違いによって帯電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが報告されている。

【0007】 特開昭59-49544号公報には、チタ

ニルフトロシアニンの結晶形としては、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2$ 度）が9.2度、13.1度、20.7度、26.2度、27.1度に強い回折ピークを与えるものが好適であると記載されており、そのX線回折スペクトル図が示されている。

【0008】特開昭59-166959号公報には、チタニルフトロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1~24時間放置し、結晶形を変化させて、電荷発生層としたものが示されている。X線回折スペクトルは、ピークの数少なく、かつ幅が広く、ブラッグ角（ 2θ ）が7.5度、12.6度、13.0度、25.4度、26.2度及び28.6度に強い回折ピークを与えることが示されている。

【0009】特開昭64-17066号公報には、チタニルフトロシアニンの結晶形としてはブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2$ 度）の主要ピークが少なくとも9.5度、9.7度、11.7度、15.0度、23.5度、24.1度及び27.3度に有するものが好適であると記載されている。

【0010】特開平2-131243号公報及び特開平2-214867号公報には、チタニルフトロシアニンの結晶形としては、ブラッグ角が27.3度に主たる回折ピークを有するものが好適であると記載されている。

【0011】このようにチタニルフトロシアニンは結晶形変換によって非常に感度が高く、優れた特性を示している。しかし、その用途であるレーザプリンタ等では、高画質、高精細化が進んでおり、更に高感度な特性を有する電子写真感光体が求められている。

【0012】また、結合剤樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、シリコーン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が使用されている。

【0013】特開平2-183263号公報には、チタニルフトロシアニンに対し、結合剤樹脂としてポリエステル樹脂、分散溶媒として1,2-ジクロロエタンを用いたものが示されている。

【0014】特開平3-231753号公報には、X型無金属フトロシアニンに対し、結合剤樹脂として変性ポリ塩化ビニル樹脂、分散溶媒としてテトラヒドロフランを用いたものが示されている。

【0015】特開平3-10257号公報には、チタニルフトロシアニンに対し、結合剤樹脂としてポリヒドロキシスチレン樹脂、分散溶媒としてエタノールを用いたものが示されている。

【0016】特開平3-33863号公報には、チタニルフトロシアニンに対し、結合剤樹脂としてアクリル樹脂、分散溶媒としてシクロヘキサノンを用いていたものが示されている。

【0017】特開平3-33863号公報には、チタニルフトロシアニンに対し、結合剤樹脂としてフェノール樹脂、分散溶媒としてメチルイソブチルケトンを用いたものが示されている。

【0018】特開平4-81861号公報には、チタニルフトロシアニンに対し、結合剤樹脂としてポリビニルブチラール樹脂、分散溶媒として1,2-ジメトキシエタンを用いていたものが示されている。

【0019】しかし、いずれの場合も、必ずしも帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性に満足がいくものではなく、また、分散溶媒に分散安定性、塗工性、電子写真特性、環境衛生等に問題があるハロゲン系溶媒を必要とすることがあった。

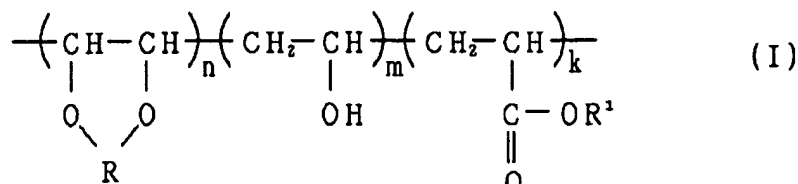
【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題を解決し、帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性が優れ、分散安定性、塗工性、電子写真特性等の良好な電荷発生層用塗液及びこれを用いた電子写真感光体を提供するものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)フトロシアニン組成物、(B)一般式(I)

【化2】



(但し、R及びR¹は、各々独立してアルキル基を示し、m、n及びkは、繰り返し単位の個数の比を示し、k+m+n=1、n>m>0及び0.3≥k≥0である)で表される結合剤樹脂、(C)この結合剤樹脂の1~5倍量(重量比)のメラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂及び(D)一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒を含有する電荷発生層用塗液並びにこれを用いた電子写真感光体に関する。

【0022】以下、本発明について詳述する。本発明に

おける(A)フトロシアニン組成物としては、特に制限はなく、公知のものを使用するが、(A)フトロシアニン組成物がチタニルフトロシアニンを含むものであることが電子写真特性の点から好ましい。また、(A)フトロシアニン組成物がチタニルフトロシアニン及び中心金属が3価のハロゲン化金属フトロシアニンを含むフトロシアニン混合物をアモルファス状態とし、次いで有機溶媒で処理して得られるものであることが電子写真特性の点から好ましく、前記3価の金属がIn(インジウ

ム)であることがより好ましい。また、(A)フタロシアニン組成物が、CuK α のX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2 θ ±0.2度)の7.5度、22.5度、24.3度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有することが電子写真特性の点から好ましい。

【0023】上記したチタニルフタロシアニンは、特開平3-71144号公報の記載に準じて得ることができる。例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル18.4g(0.144mol)を α -クロロナフタレン120ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン4ml(0.0364mol)を滴下する。滴下後、昇温し攪拌しながら200~220℃で3時間反応させた後、100~130℃で熱処理して、 α -クロロナフタレンについてメタノールで洗浄する。140mlのイオン交換水で加水分解(90℃、1時間)を行い、溶液が中性になるまでこの操作を繰り返した後、メタノールで洗浄する。次に、100℃に加熱したN-メチルピロリドンで十分に洗浄し、続いて、メタノールで洗浄する。このようにして得られた化合物を60℃で真空加熱乾燥してチタニルフタロシアニンが得られる。(収率46%)。

【0024】上記した中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニン化合物において、中心金属としての3価の金属は、In、Ga、Al等が挙げられ、Inが好ましい。ハロゲンとしては、Cl、Br等が挙げられる。また、フタロシアニン環にハロゲン等の置換基を有していてもよい。この化合物は公知の化合物であるが、これらのうち、例えば、モノハロゲン化金属フタロシアニン及びモノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンの合成法は、インオーガニック ケミストリー [Inorganic Chemistry 19

、3131(1980)]及び特開昭59-44054号公報に記載されている。モノハロゲン化金属フタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル78.2ミリモル及び三ハロゲン化金属15.8ミリモルを二回蒸留し脱酸素したキノリン100ml中に入れ、0.5~3時間加熱還流した後徐冷、続いて0℃まで冷した後ろ過し、結晶をメタノール、トルエンについてアセトンで洗浄した後、110℃で乾燥する。

【0025】また、モノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンは、次のようにして製造することができる。フタロニトリル156ミリモル及び三ハロゲン化金属37.5ミリモルを混合して300℃で、熔融してから0.5~3時間加熱してモノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンの組成物を得、これをソックスレー抽出器を用いて α -クロロナフタレンで洗浄する。

【0026】本発明において、チタニルフタロシアニン及び中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物の組成比率は、帯電性、暗減

衰、感度等の電子写真特性の点からチタニルフタロシアニンの含有率が、20~95重量%の範囲であることが好ましく、50~90重量%の範囲であることがより好ましく、65~90重量%の範囲が特に好ましく、75~90重量%の範囲であることが最も好ましい。

【0027】フタロシアニン混合物はアシッドペースト法等によりアモルファス状態とすることができる。例えば、フタロシアニン混合物1gを濃硫酸50mlに溶解し、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに滴下し再沈させる。ろ過後沈殿を純水についてメタノール/純水混合物で洗浄液のpHが2~5になるまで洗浄した後60℃で乾燥し粉末を得る。このようにして得られる粉末のX線回折スペクトルは、明確な鋭いピークがなくなり幅の広いアモルファス状態を表わすスペクトルとなる。アモルファス状態とする方法としては、上記濃硫酸を用いるアシッドペースト法以外に乾式のミリングによる方法もある。

【0028】このようにしてアモルファス状態とされたフタロシアニン混合物の粉末を有機溶媒で処理することによって結晶変換し、CuK α のX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2 θ ±0.2度)の7.5度、22.5度、24.3度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物を得ることができる。

【0029】例えば、上記方法でアモルファス状態とされたフタロシアニン混合物の粉末1gを有機溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン、トルエン又はキシレン10mlに入れ加熱攪拌する(上記粉末/有機溶媒(重量比)は、1/1~1/100である)。加熱温度は50℃~200℃、好ましくは80℃~150℃であり、加熱時間は1時間~10時間、好ましくは1時間~8時間である。加熱攪拌終了後、ろ過し、メタノールで洗浄し、60℃で真空加熱乾燥し、本発明のフタロシアニン組成物の結晶700mgを得ることができる。本処理に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセトートセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェノール、クレゾール、アニソール、ニトロベンゼン、アセトフェノン、ベンジルアルコール、ピリジン、N-メチル-2-ピロリドン、キノリン、ピコリン等の非塩素系有機溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、クロロメチ

ルオキシラン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系有機溶媒などが挙げられる。

【0030】これらのうちケトン類及び非塩素系有機溶媒が好ましく、そのうちでもN-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ピリジン、メチルエチルケトン及びジエチルケトンが好ましい。

【0031】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体の上に電荷発生物質を含む電荷発生層及び電荷輸送物質を含む電荷輸送層を設けたものである。

【0032】本発明の電荷発生層用塗液は、(A) フタロシアニン組成物、(B) 一般式(1)で表される結合剤樹脂、(C) この結合剤樹脂の1~5倍量(重量比)のメラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂及び(D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒を必須成分として含むものである。

【0033】(B) 一般式(1)で表される結合剤樹脂は、既に公知の樹脂であり、市販品としては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂：エスレックKS-5Z（積水化学工業社製）、ポリビニルブチラール樹脂：エスレックBMS（積水化学工業社製）デンカブチラール#5000-A（電気化学工業社製）等がある。

【0034】一般式(1)で $k > 0$ 、3の場合には、電荷発生層用塗液の分散性が悪くなり、 $m \geq n$ の場合には、電子写真感光体の耐湿性及び電荷発生層用塗液の分散性が悪化する。一般式(1)で表される樹脂の重合度は300~3000の範囲にあることが好ましい。300未満の場合には、光導電層の機械的強度が劣る傾向や、複合型電子写真感光体の作成の際に塗られる電荷輸送層の塗布溶媒に侵されやすくなるという傾向があり、3000を超えると光導電層の形成の際に作業性が悪くなる傾向がある。

【0035】本発明の電荷発生層用塗液は、(C) メラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂を必須成分として含む。メラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂は、トリアジン環に結合しているアミノ基をホルムアルデヒドで処理することにより、メチロール化し、さらにアルコールでメチロールを変性したものが一般的に知られている。これらは、メラミン樹脂であれば、メラニ289（日立化成工業社製）等として、ベンゾグアナミン樹脂であれば、メラニ331（日立化成工業社製）等として商業的に入手することができる。メラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂は、製膜性、分散性、密着性、耐湿性に優れた光導電層を形成し、感度、光応答性、電位保持性、残留電位、画像特性の向上に効果がある。特に、トリアジン環に結合しているアミノ基に対し、その50%以上がメチロール化されており、また当該メチロールのうち、50%以上が変性されていることが好ましい。また、変性アルコールとしては、プロピルアルコール、n-ブタノール及びイソブタノールが好ましい。

【0036】(C) メラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂の使用量は、一般式(1)で表される結合剤樹脂に対し1~5倍量(重量比)とされる。この使用量は、

1. 0.1~5倍量であることが好ましく、1. 3~3倍量であることがより好ましく、1. 5~2. 5倍量であることが特に好ましい。この使用量が少なすぎると吸水率が増加し、電子写真として用いた場合に画像のボケ、電位保持性や感度の低下という悪影響が出る。一方、この使用量が多すぎると吸水率が増加し、電荷発生層の膜質が固くもろくなり、機械特性が低下する。

【0037】本発明における(D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒としては、例えば、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール等が挙げられ、中でも1-メトキシ-2-プロパノールが分散性、分散安定性（(A) フタロシアニン組成物が沈降しにくい等）、塗工性、環境衛生等の点から好ましい。

【0038】上記した一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒以外の溶媒(E) も用いることができるが、溶媒全量のうち(D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒を20~100重量%の範囲で含まれるようにすることが好ましい。20重量%未満の場合には光導電層の膜質が悪化しやすく、その結果、感度、電位保持特性、残留電位、画質などほぼすべての電子写真特性に悪影響が出やすい。

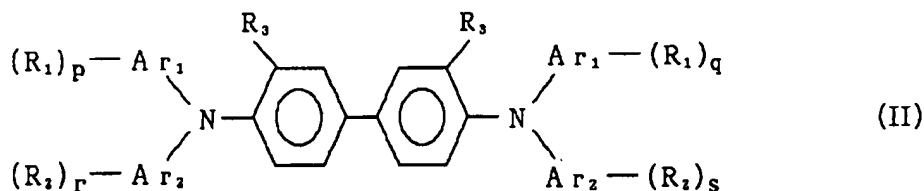
【0039】また、(E) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒以外の溶媒の蒸発速度 v_2 とし、(D) 一分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒の蒸発速度 v_1 としたとき $v_1 < v_2$ となるように溶媒を選択することが好ましい。 $v_1 \geq v_2$ では、目標とする膜厚に達することが困難であったり、膜厚の均一性が劣るなどの現象が見られ、画像濃度のムラが発生することがある。

【0040】電荷発生層用塗液は、(A) フタロシアニン組成物及び必要に応じて用いられる電荷を発生する有機顔料が含有され、(B) 結合剤樹脂と(C) メラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂の総量が(A) フタロシアニン組成物と前記有機顔料（電荷発生物質）の総量に対して5~500重量%以下の量になるよう調整されることが好ましい。電荷輸送層用塗液は、電荷輸送物質が含有されるが、電荷輸送層用結合剤は、電荷輸送物質に対して50重量%以下となるように調整されることが好ましい。電荷輸送物質が低分子量化合物の場合は、結合剤を電荷輸送物質に対して50重量%以上含有させることが好ましい。

【0041】上記電荷輸送物質としては、高分子化合物

では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が挙げられ、低分子化合物ではフルオレノン、フルオレン、2, 7-ジニトロ-9-フルオレノン、4H-インデノ(1, 2, 6)チオフェン-4-オン、3, 7-ジニトロ-ジベンゾチオフェン-5-オキサイド、1-ブロムピレン、2-フェニルピレン、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-フェニルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラゾン)メチル-9-エチルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノステリル)-5-(4-ジエチルアミノステリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、p-(ジメチルアミノ)-ステルベン、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1, 3-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン、トリフェニルアミン、ベンジジン、これらの誘導体等がある。電荷輸送物質としては、特に、下記一般式(II)で表されるベンジジン誘導体が好ましい。

【化3】



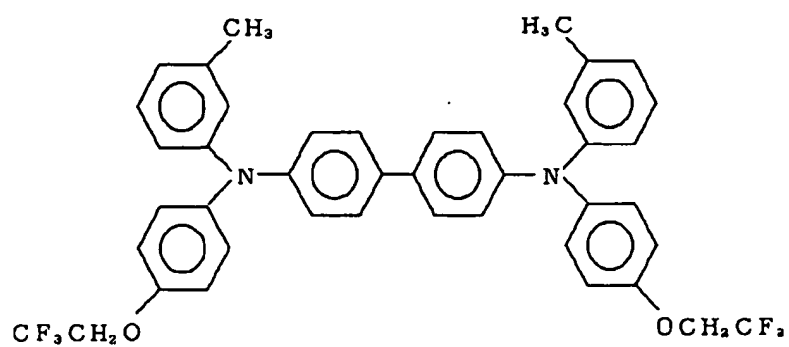
(R₁及びR₂は、各々独立して、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を示し、p、q、r及びsは1~5の整数である)

【0042】一般式(II)において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル

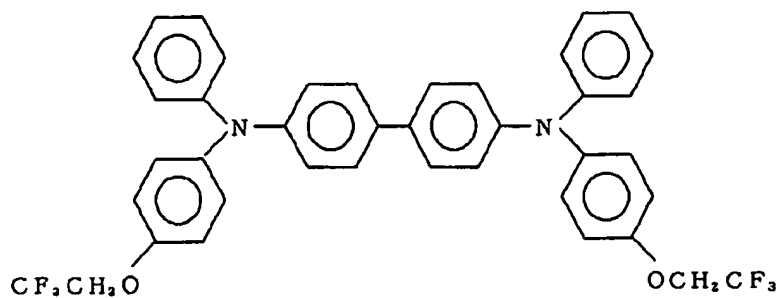
基、トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。フルオロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2, 3-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、1H、1H-ペンタフルオロプロポキシ基、ヘキサフルオロ-iso-プロポキシ基、1H、1H-ペンタフルオロブトキシ基、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシ基、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ基等が挙げられる。一般式(II)で表される化合物としては、具体的には、下記のNo. 1~No. 6の化合物が挙げられる。

【0043】

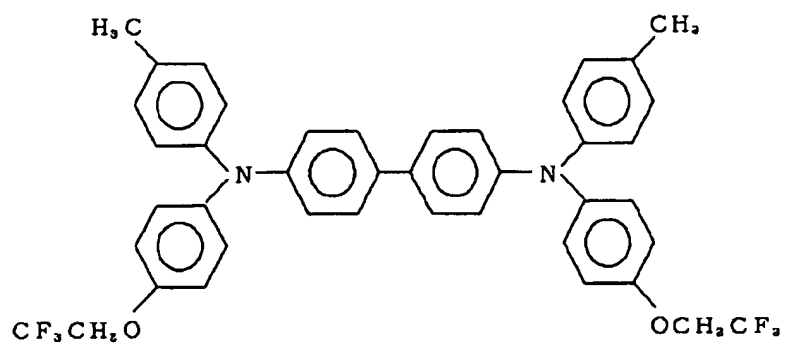
【化4】



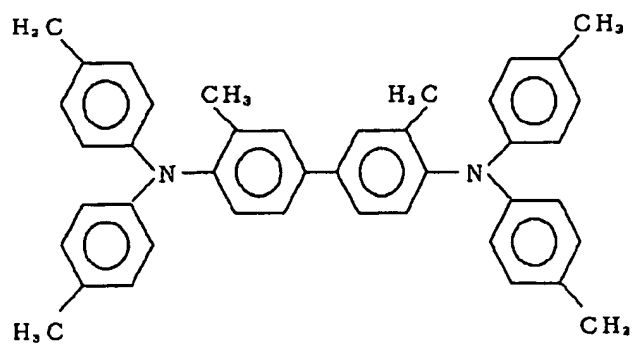
NO. 1



NO. 2

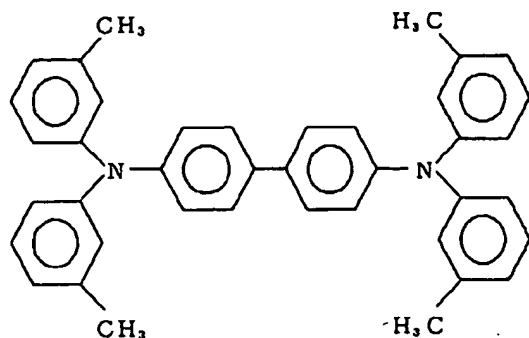


NO. 3

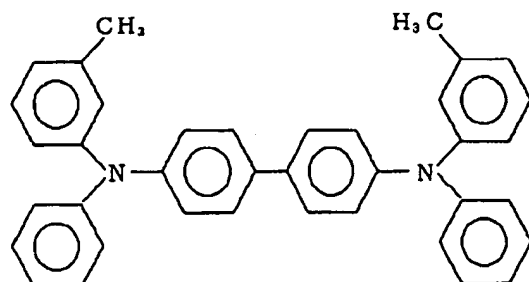


NO. 4

【化5】



NO. 5



NO. 6

【0044】上記電荷輸送層において使用し得る電荷輸送層用結合剤としては、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラソリン、ポリビニルピレン等が挙げられる。また、熱及び/又は光によって架橋される熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂も使用できる。いずれにしても絶縁性で通常の状態では被膜を形成する樹脂、熱及び/又は光によって硬化し、被膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。

【0045】電荷発生層用塗液や電荷輸送層用塗液には、必要に応じて可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を加えることができる。可塑剤としては、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられ、流動性付与剤としては、モダフロー（モンサントケミカル社製）、アクリナール4F（パスフ社製）等が挙げられ、ピンホール抑制剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定されればよい。

【0046】本発明の電子写真感光体は、導電処理した紙又はプラスチックフィルム、アルミニウムのような金属箔を積層したプラスチックフィルム、金属板等の導電性基体上に、必要に応じて下引層用塗液を塗布乾燥して下引層を設け、その上に本発明の電荷発生層用塗液を塗布乾燥して電荷発生層を設け、ついでその上に電荷輸送層用塗液を塗布乾燥して電荷輸送層を設けることによって得ることができる。

【0047】電荷発生層の厚さは、好ましくは0.001~10 μ m、特に好ましくは0.2~5 μ mである。0.001 μ m未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、10 μ mを越えると、電子写真特性が低下する傾向がある。電荷輸送層の厚さは好ましくは5~50 μ m、特に好ましくは8~25 μ mである。5 μ m未満の厚さでは、初期電位が低くなり、50 μ mを越えると、感度が低下する傾向がある。

【0048】塗布の方法としては、スピンコート法、浸漬法、ロール塗布法、アプリケーション塗布法、ワイヤバー塗布法等が採用できる。

【0049】本発明におけるフタロシアニン組成物をスピンコート法により塗布する場合、(A)フタロシアニン組成物、(B)一般式(1)で表される結合剤樹脂、(C)メラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂を、(D)1分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒を含有する溶媒に均一に溶解又は分散させて溶かし得た電荷発生層用塗液を、回転数200~4000rpmでスピンコーティングするのが好ましく、また、スピンコート法以外にも浸漬法、ロール塗布法、アプリケーション塗布法、ワイヤバー塗布法等の塗布法を用いて塗布し、乾燥して形成することができる。

【0050】本発明の電子写真感光体は、表面に保護層を有していてもよい。

【0051】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明する。

【0052】製造例1

チタニルフタロシアニン0.75gと塩化インジウムフタロシアニン0.25gからなるフタロシアニン混合物1gを硫酸50mlに溶解し室温で30分攪拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに、約40分で滴下し沈殿させた。さらに冷却下で1時間攪拌後、

一昼夜放置した。デカンテーションにより上澄み液を除去後、遠心分離により沈殿物を得た。この沈殿物をイオン交換水で、6回洗浄した。6回洗浄後の洗浄水のpH及び伝導率を測定した。pHの測定には、横河電機社製、モデルpH51を使用した。また、伝導率の測定は、柴田科学器械工業社製モデルSC-17Aを使用した。洗浄水のpHは3.3、伝導率は65.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。その後、メタノールで3回洗浄した後60℃で4時間真空加熱乾燥した。つぎにこの生成物1gを1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン10mlに入れ加熱攪拌(150℃、1時間)し、ろ過後、メタノールで洗浄して60℃で4時間真空加熱乾燥し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図1として示した。

【0053】製造例2

製造例1において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにトルエン(110℃、1時間)を用いた以外は製造例1に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0054】製造例3

製造例1において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにキシレン(120℃、3時間)を用いた以外は製造例1に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0055】製造例4

製造例1において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにテトラリン(150℃、3時間)を用いた以外は製造例1に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0056】製造例5

製造例1において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにジオキサン(110℃、8時間)を用いた以外は製造例1に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0057】製造例6

銅フタロシアニン(コダック社製)1gを硫酸50mlに溶解し室温で30分攪拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに、約40分で滴下し沈殿させた。さらに冷却下で1時間攪拌後、一昼夜放置した。デカンテーションにより上澄み液を除去後、遠心分離により沈殿物を得た。この沈殿物をイオン交換水で、6回洗浄した。6回洗浄後の洗浄水のpH及び伝導率を測定した。pHの測定には、横河電機社製、モデルpH51を使用した。また、伝導率の測定は、柴田科学器械工業社製モデルSC-17Aを使用した。洗浄水のpHは3.9、伝導率は82.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。その後、メタノールで

3回洗浄した後60℃で4時間真空加熱乾燥した。つぎにこの生成物1gをオルトキシレン10mlに入れ加熱攪拌(130℃、3時間)し、ろ過後、メタノールで洗浄して60℃で4時間真空加熱乾燥し、 β 型銅フタロシアニンの結晶を得た。

【0058】製造例7

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン中での加熱時間を12時間に変える以外は、製造例1に準じて、フタロシアニン組成物を製造した。

【0059】製造例8

比較製造例1において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにトルエン(110℃、12時間)を用いた以外は比較製造例1に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0060】製造例9

比較製造例1において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにキシレン(120℃、12時間)を用いた以外は比較製造例1に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0061】製造例10

比較製造例1において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにテトラリン(150℃、24時間)を用いた以外は比較製造例1に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0062】実施例1

電荷発生物質であるフタロシアニン組成物(A)としての製造例1で製造したフタロシアニン組成物10g、結合剤樹脂(B)としてのポリビニルアセタール樹脂エスレックKS-5Z(積水化学工業社製)(一般式(I)で、R及びR'がメチル基で、 $k=0.03$ 、 $m=0.27$ 及び $n=0.70$ のもの)3.06g、メラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂(C)としてのメラミン樹脂ML-289(日立化成工業社製、固形分51.0重量%)13.61g及び1分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒(D)としての2-エトキシエタノール380gを配合し、ボールミルで分散した。このようにして得られた電荷発層用塗液を内径15mm、長さ20cmの活栓付試験管に10ml投入し、活栓で密閉し、23℃で60日間放置し、沈降性を調べたところ2.3%であった(図2参照)。なお、沈降性は、 b/a (%)として表した。ここでaは、試験管内の全塗液の高さであり、bは試験管内の上ずみ部分の幅である。

【0063】また、電荷発層用塗液の乾燥時と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 飽和水溶液調湿下で重量変化から吸水率を調べたところ0.7%であった。なお吸水率は、電荷発層用塗液を乾燥厚8 μm となるようにシャーレに投入し、120℃で1時間乾燥し、このものをシリカゲルをいれ

たデシケータに23℃で72時間放置した後、重さ W_1 を計り、ついで $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 飽和水溶液を入れた容器(RH93%、23℃)に72時間放置した後、重さ W_2 を計り $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100$ (%)として表した。また、得られた電荷発生層用塗液を浸漬法により導電性基材(アルミニウム板100mm×100mm×0.1mm)上に塗工し、120℃で1時間乾燥して厚さ0.5μmの電荷発生層を形成した。

【0064】上記のNo. 4の電荷輸送物質15g、ポリカーボネート樹脂ユーピロンS-3000(三菱瓦斯化学社製)15g及び塩化メチレン155gを配合して得られた電荷輸送層用塗液を上記の電荷発生層の基板上に浸漬法により塗工し、120℃で1時間乾燥して厚さ20μmの電荷輸送層を形成し電子写真感光体を得た。この電子写真感光体の電子写真特性を電子写真特性評価装置シンシア30(ジェンテック社製)により測定した。暗時で-5kVのコロナ放電により帯電させて10秒後の初期帯電 V_0 (-V)を評価した。また、初期帯電電位を700Vになるようコロナ電圧を調節し、5秒後の暗減衰DDR(%)、光量20mJ/m²、波長780nmの光で露光した時の感度 $E_{1/2}$ (mJ/m²)と露光開始から1秒後の残留電位 V_r (-V)を求めた。但し、暗減衰の定義は、

【数1】

$$\text{DDR} = \frac{\text{5秒後の表面電位}}{\text{初期の表面電位}}$$

である。その結果 $V_0 = 850$ (-V)、DDR=90.2(%)、 $E_{1/2} = 4.10$ (mJ/m²)、 $V_r = 47$ (-V)であった。上記とは別途に、電子写真感光体をアルミドラムに貼り付け、これを帯電、露光、現像、転写、クリーニングからなるレーザービームプリンターに取付け、画質を評価(帯電は-400V、露光は780nm、20mJ/m²、イレーズは560nm)したところAであった。なお、画質評価の基準は、以下のとおりとした。

【0065】(評価)

- A : 欠陥のない高品質な画像
- B : カブリが若干観察された
- B' : カブリが多数観察された
- C : 黒斑点が若干観察された
- C' : 黒斑点が多数観察された
- D : 白斑点が若干観察された
- D' : 白斑点が多数観察された
- E : 画像濃度が低い
- F : 全面黒又は画像が全く得られない(全面白)

【0066】実施例2～15

実施例1において製造例2～5で得られたチタニルフトロシアニン組成物を用いた以外は実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を実施例1の結果とあわせて表1に示す。

【0067】

【表1】

表 1

	電荷発生 物 質	電荷輸送 物 質	初期帯電 V ₀ (-V)	暗 減 衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例 1	製造例 1	Na 1	850	90.2	4.10	47	2.3	0.7	A
実施例 2	製造例 2	Na 1	900	88.3	3.82	35	2.1	0.9	A
実施例 3	製造例 3	Na 1	880	85.6	3.35	63	1.8	1.7	B
実施例 4	製造例 4	Na 1	920	88.8	3.61	58	3.5	1.4	A
実施例 5	製造例 5	Na 1	930	90.8	3.24	31	2.0	0.6	A
実施例 6	製造例 1	Na 4	870	90.4	2.77	70	3.7	1.8	A
実施例 7	製造例 2	Na 4	760	86.5	3.89	55	2.6	0.9	A
実施例 8	製造例 3	Na 4	810	82.2	4.02	43	4.1	0.7	A
実施例 9	製造例 4	Na 4	750	90.3	3.78	61	4.8	1.4	A
実施例 10	製造例 5	Na 4	890	91.2	2.75	40	1.7	0.6	A
実施例 11	製造例 1	Na 3	940	91.1	2.94	47	4.7	1.8	A
実施例 12	製造例 2	Na 3	850	89.9	3.55	58	4.6	0.9	A
実施例 13	製造例 3	Na 3	830	90.2	3.48	36	2.9	1.5	A
実施例 14	製造例 4	Na 3	910	90.5	3.50	46	2.8	1.6	A
実施例 15	製造例 5	Na 3	950	92.1	2.89	34	1.8	0.8	A

【0068】実施例 16～27

実施例 1 において製造例 7～10 で得られたチタニルフトロシアニン組成物を用いた以外は、実施例 1 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 2 に示す。

【0069】

【表 2】

表 2

	電荷発生 物 質	電荷輸送 物 質	初期帯電 V ₀ (-V)	暗 減 衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例16	製造例7	Na1	390	50.2	9.8	81	1.8	0.8	B
実施例17	製造例8	Na1	360	46.2	7.9	35	2.6	1.0	B
実施例18	製造例9	Na1	240	65.0	8.4	55	3.7	1.9	A
実施例19	製造例10	Na1	330	55.2	11.5	11	5.8	2.0	B'
実施例20	製造例7	Na4	280	35.3	7.3	46	2.9	1.8	B
実施例21	製造例8	Na4	150	41.2	8.8	25	2.5	1.9	B
実施例22	製造例9	Na4	330	22.3	2.9	18	1.3	1.0	B
実施例23	製造例10	Na4	250	27.8	7.8	3	3.6	1.2	B
実施例24	製造例7	Na3	271	56.8	14.3	22	3.8	1.8	C
実施例25	製造例8	Na3	180	60.2	8.5	74	6.6	0.9	B
実施例26	製造例9	Na3	190	56.6	10.2	30	5.1	1.7	B
実施例27	製造例10	Na3	350	33.9	8.4	14	1.9	1.5	B

【0070】実施例28～34

実施例1～6において(B)結合剤樹脂としてのポリビニルブチラル樹脂エスレックKS-5Zの代わりにポリビニルブチラル樹脂エスレックBMS(積水化学工業社製)(一般式(I)で、Rがn-ブチル基、R'がメチル基で、k=0.05、m=0.25及びn=0.

70のもの)を用い、配合量についてエスレックBMSを2.22g、ML289を15.25gとした以外は、実施例1～6に準じて電子写真感光体を製造し、評価した。その結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

表 3

	電荷発生 物質	電荷輸送 物質	結合剤 樹脂	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位 V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例28	製造例1	Na1	エスレ ック BMS	910	90.2	3.8	41	1.5	2.1	A
実施例29	製造例2	Na1		930	86.5	2.9	55	2.6	2.8	B
実施例30	製造例3	Na1		1140	85.0	4.4	35	2.7	2.6	A
実施例31	製造例4	Na1		840	94.6	3.5	48	3.8	2.7	A
実施例32	製造例5	Na1		1160	95.0	2.7	32	1.4	1.6	A
実施例33	製造例1	Na4		910	85.3	2.9	50	4.0	2.9	A
実施例34	製造例2	Na4		880	91.4	3.8	40	3.2	1.8	A

【0072】実施例35～40

実施例1～3において、(C)成分としてのメラミン樹脂ML289の代わりに表に示す(C)成分を用い、配合量についてポリビニルブチラル樹脂エスレックKS-5Zを3.95g、(C)成分を12.1gとした以外は実施例1～3に準じて電子写真感光体を評価した。その結果を表4に示す。なお、表4中、ML245はメ

ラミン樹脂(日立化成工業社製、固形分50.0重量%)、ML365はベンゾグアナミン樹脂(日立化成工業社製、固形分50.0重量%)である。また、シリカゲル乾燥時とNH₄H₂PO₄飽和水溶液調湿下での重量変化から吸水率を評価した。その結果を表4に示す。

【0073】

【表4】

表 4

	(C)成分	電荷発生 物 質	電荷輸送 物 質	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例35	ML245	製造例1	Na1	940	86.5	3.8	61	1.5	1.3	A
実施例36	ML365	製造例1	Na1	870	90.2	2.9	35	2.3	0.6	A
実施例37	ML245	製造例2	Na1	940	85.0	4.4	43	2.1	0.7	A
実施例38	ML365	製造例2	Na1	860	94.6	3.5	27	2.2	0.3	A
実施例39	ML245	製造例3	Na1	850	85.3	2.9	58	2.4	0.8	A
実施例40	ML365	製造例3	Na1	950	91.4	3.8	42	1.8	0.5	A

【0074】比較例1～3

実施例1～3において(B)結合剤樹脂としてポリビニルブチラール樹脂エスレックKS-5Zの代わりにアクリル樹脂アルマテックスWP640(三井東圧化学社製)を用いた以外は実施例1～3に準じて電子写真感光体を評価した。その結果を表5に示す。

【0075】

【表5】

表 5

	電荷発生 物 質	電荷輸送 物 質	結合剤 樹 脂	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位 V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
比較例 1	製造例 1	Na 1	アルマ テックス WP 640	440	32.3	13.8	11	25.3	2.1	F
比較例 2	製造例 2	Na 1		370	14.2	11.5	6	42.8	1.3	F
比較例 3	製造例 3	Na 1		540	34.1	7.8	75	51.1	1.8	C'

【0076】比較例 4～6

実施例 1～3 において (C) 成分としてのメラミン樹脂
ML 289 の代わりにエポキシ樹脂エポコート 828

(油化シェルエポキシ社製) を用い、配合量についてポリビニルブチラル樹脂エスレック KS-5Z を 3.0g、エポコート 828 を 7.0g とした以外は実施例 1～3 に準じて電子写真感光体を評価した。その結果を表

6 に示す。
【0077】
【表 6】

表 6

	エポキシ 樹 脂	電荷発生 物 質	電荷輸送 物 質	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位 V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
比較例 4	エビコ	製造例 1	Na 1	340	46.2	1.8	8	54.4	4.7	F
比較例 5	ト	製造例 2	Na 1	470	43.3	1.9	11	43.3	4.3	F
比較例 6	828	製造例 3	Na 1	180	21.0	0.4	2	48.4	5.6	F

【0078】実施例 41～46

実施例 1 及び 2 において、(B) 結合剤樹脂の重量 (単位 g) と、(C) メラミン樹脂又はベンゾクアナミン樹脂の重量 (単位 g、但し、固形分) が表に示すような関

係となるように (B) 結合剤樹脂と (C) メラミン樹脂
又はベンゾクアナミン樹脂の配合量を変更した以外は、
実施例 1 及び 2 に準じて電子写真感光体を製造し評価し

た。その結果を表 7 に示す。

【0079】

【表 7】

表 7

	電荷発生 物 質	結合剤 樹脂 (g)	(C) 成分 (g)	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR (%)	感度 E _{1/2} (mJ/cm ²)	残留電位 V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例 41	製造例 1	2.0	8.0	840	85.2	3.5	51	2.9	2.2	A
実施例 42	製造例 1	3.0	7.0	1070	93.5	2.7	53	4.3	0.2	B
実施例 43	製造例 1	4.5	5.5	770	81.0	3.6	43	2.6	1.4	A
実施例 44	製造例 2	2.0	8.0	960	86.2	3.5	62	4.4	1.9	A
実施例 45	製造例 2	3.0	7.0	1120	92.8	2.9	56	5.8	0.3	A
実施例 46	製造例 2	4.5	5.5	850	87.0	3.4	42	3.7	1.1	A

【0080】比較例 7～10

実施例 1 及び 2 において、(B) 結合剤樹脂の重量 (単位 g) と、(C) 成分の重量 (単位 g、但し、固形分)
が表に示すような関係となるように (B) 結合剤樹脂と

(C) 成分の配合量を変更した以外は、実施例 1 及び 2
に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を
表 8 に示す。

【0081】

【表8】

表 8

	電荷発生 物 質	結 合 剤 樹 脂 (g)	(C)成分 (g)	初期帯電 V_0 (-V)	暗減衰 DDR (%)	感度 $E_{1/2}$ (mJ/m ²)	残留電位 V_r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
比較例 7	製造例 1	1. 0	9. 0	6 8 0	7 8. 2	1 2. 5	2 5 1	4 8. 5	2. 9	D'
比較例 8	製造例 1	7. 0	3. 0	2 7 0	1 0. 5	1. 7	1 3	3 1. 4	4. 2	F
比較例 9	製造例 2	1. 0	9. 0	4 7 0	6 1. 0	7. 6	1 8 4	3 7. 2	3. 4	C'
比較例 10	製造例 2	7. 0	3. 0	3 6 0	4 6. 2	1. 5	3	2 9. 9	3. 9	F

【0082】実施例 47～50

実施例 1～4 において 2-エトキシエタノールの代わりに 2-エトキシエタノールと酢酸エチルの混合溶媒 (2-エトキシエタノール:酢酸エチル=6:4, 重量比) を用いた以外は、実施例 1～4 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 9 に示す。

【0083】

【表9】

表 9

	電荷発生 物 質	混合溶媒	初期帯電 V_0 (-V)	暗減衰 DDR (%)	感度 $E_{1/2}$ (mJ/m ²)	残留電位 V_r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例 47	製造例 1	2-エトキシエタノール	9 3 0	8 5. 3	3. 1 2	5 0	1 2. 1	2. 8	B
実施例 48	製造例 2	ノール: 酢酸エチル = 6 : 4	8 5 0	8 8. 3	3. 8 8	3 6	1 0. 3	2. 4	A
実施例 49	製造例 3		8 8 0	8 7. 4	3. 6 6	4 3	1 4. 4	1. 7	A
実施例 50	製造例 4		7 9 0	9 0. 3	3. 2 4	3 8	9. 8	1. 8	B

【0084】実施例 51～58

実施例 1 及び 2 において 2-エトキシエタノールの代わりに、2-エトキシエタノールと 2-エトキシエタノールより蒸発速度の大きな溶媒であるテトラヒドロフラン (表中、THF と記載する) 及びメチルエチルケトン

(表中、MEKと記載する)を用い、表に示す重量比の組成の混合溶媒を用いた以外は、実施例1及び2に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表10

に示す。
【0085】
【表10】

表 10

	電荷発生 物質	溶媒	2-エトキシエタ ノール:酢酸	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	画質
実施例51	製造例1	THF	7:3	840	82.3	4.30	68	15.3	1.3	B
実施例52	製造例1	THF	3:7	890	90.3	3.95	44	8.2	2.1	B
実施例53	製造例1	MEK	7:3	780	84.6	4.41	81	4.8	0.8	A
実施例54	製造例1	MEK	3:7	820	87.5	3.53	68	7.6	1.6	A
実施例55	製造例2	THF	7:3	780	81.6	3.58	59	13.8	1.1	A
実施例56	製造例2	THF	3:7	820	85.5	4.22	75	11.2	1.5	B
実施例57	製造例2	MEK	7:3	910	92.7	2.73	64	9.5	0.8	A
実施例58	製造例2	MEK	3:7	860	88.8	3.26	68	8.5	1.9	A

【0086】比較例11~14

実施例1及び2において2-エトキシエタノールの代わりに、2-エトキシエタノールと2-エトキシエタノールより蒸発速度の小さな溶媒であるシクロヘキサノンを

用い、表に示す重量比の組成の混合溶媒を用いた以外は、実施例1及び2に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表11に示す。

【0087】

【表 11】

表 11

	電荷発生 物 質	溶媒種類	2-エトキシエタ ノール:油媒	初期帯電 V_0 (-V)	暗 減 衰 DDR (%)	感度 $E_{1/2}$ (mJ/m ²)	残留電位 V_r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
比較例11	製造例 1	シクロヘキサノン	7 : 3	520	61.4	8.30	38	68.2	2.9	F
比較例12	製造例 1	シクロヘキサノン	3 : 7	1490	98.3	測定不可	844	65.0	1.9	F
比較例13	製造例 2	シクロヘキサノン	7 : 3	420	49.6	7.41	11	63.1	2.1	F
比較例14	製造例 2	シクロヘキサノン	3 : 7	1320	96.5	測定不可	968	59.9	2.7	F

【0088】実施例59

実施例1において1分子中に水酸基及びエーテル基の両方を有する溶媒(D)としての2-エトキシエタノールに代えて、1-メトキシ2-プロパノールを用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表12に示す。

【0089】実施例60

実施例1において製造例6で得られた β 型銅フタロシアニンを用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を実施例59の結果と合わせて表12に示す。

【0090】実施例61

実施例1において γ 型無金属フタロシアニン(東洋インキ社製)を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を実施例59の結果と合わせて表12に示す。

【0091】実施例62

実施例1において塩化アルミニウムフタロシアニン(コダック社製)を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を実施例59の結果と合わせて表12に示す。

【0092】実施例63~65

実施例1において製造例2~5で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を実施例59の結果と合わせて表12に示す。

【0093】

【表12】

表 12

	電荷発生 物質	電荷輸送 物質	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例59	製造例1	Na1	850	93.3	2.98	48	0.2	0.8	A
実施例60	製造例6	Na1	950	87.4	5.96	58	6.2	1.1	A
実施例61	π型無金属 フロッツニン	Na1	780	88.3	4.38	39	5.4	1.4	A
実施例62	塩化7μニウム フロッツニン	Na1	720	81.2	3.97	25	8.8	1.3	A
実施例63	製造例5	Na1	940	95.5	2.73	37	0.3	0.5	A
実施例64	製造例3	Na1	850	91.4	3.15	63	0.9	0.7	A
実施例65	製造例4	Na1	910	92.2	3.02	44	0.4	0.9	A

【0094】実施例66～72

実施例59～65において結合剤樹脂としてのポリビニルブチラル樹脂エスレックKS-5Zの代わりにポリビニルブチラル樹脂エスレックBMS（積水化学工業社製）（一般式（I）で、Rがn-ブチル基、R¹がメチル基で、k=0.70、m=5及びn=25のもの）

を用い配合量をエスレックBMSを2.22g、ML289を15.25gとした以外は、実施例59～65に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表13に示す。

【0095】

【表13】

表 13

	電荷発生 物 質	電荷輸送 物 質	初期帯電 V ₀ (-V)	暗 減 衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例66	製造例 1	NaI	920	94.3	3.21	48	0.6	1.5	A
実施例67	製造例 6	NaI	960	90.4	6.03	58	7.3	1.6	A
実施例68	π型無金属 フタロシアニン	NaI	850	85.3	4.72	39	5.8	2.2	A
実施例69	塩化アミンニカム フタロシアニン	NaI	730	80.2	3.11	25	8.2	1.8	A
実施例70	製造例 5	NaI	1120	95.6	2.65	28	3.6	0.9	A
実施例71	製造例 3	NaI	1090	91.2	3.28	38	1.8	1.6	A
実施例72	製造例 4	NaI	860	93.4	3.52	43	2.2	1.8	A

【0096】実施例73～86

実施例59～65において架橋剤としてのメラミン樹脂 ML289の代わりに表に示す架橋剤を用い、配合量をポリビニルブチラール樹脂エスレックKS-5Zが3.95g、架橋剤が12.1gとした以外は、実施例59～65に準じて電子写真感光体を評価した。その結果を表14に示す。なお、表14中、ML245はメラミン

樹脂（日立化成工業社製、固形分50.0重量%）、ML365はベンゾクアナミン樹脂（日立化成工業社製、固形分50.0重量%）である。また、シリカゲル乾燥時とNH₄H₂PO₄飽和水溶液調湿下での重量変化から吸水率を評価した。その結果も表14に示す。

【0097】

【表14】

表 14

	電荷発生 物質	電荷輸送 物質	架橋剤	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位 V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例73	製造例1	Na1	ML245	850	91.3	2.98	48	0.6	1.2	A
実施例74	製造例1	Na1	ML365	920	92.5	2.61	48	0.7	1.4	A
実施例75	製造例6	Na1	ML245	890	87.4	5.96	58	6.2	0.8	A
実施例76	製造例6	Na1	ML365	930	89.6	5.66	62	5.6	1.1	A
実施例77	τ型無金属 フタジニン	Na1	ML245	780	88.3	4.38	39	5.4	0.5	A
実施例78	τ型無金属 フタジニン	Na1	ML365	930	90.2	4.26	38	3.8	0.9	A
実施例79	塩化7βニカム フタジニン	Na1	ML245	720	81.2	3.97	25	8.8	1.3	A
実施例80	塩化7βニカム フタジニン	Na1	ML365	760	82.3	3.65	31	7.5	1.7	A
実施例81	製造例5	Na1	ML245	840	89.5	3.34	57	1.3	1.4	A
実施例82	製造例5	Na1	ML365	890	90.2	3.55	55	1.2	0.8	A
実施例83	製造例3	Na1	ML245	850	91.4	2.71	53	0.9	1.5	A
実施例84	製造例3	Na1	ML365	900	92.2	3.18	49	1.0	1.2	A
実施例85	製造例4	Na1	ML245	910	92.2	3.02	64	1.1	0.7	A
実施例86	製造例4	Na1	ML365	890	93.4	2.76	58	0.4	1.3	A

【0098】比較例15～28
実施例59～65において酢酸塩樹脂としてポリビニル
ブチラール樹脂エスレックKS-5Zの代わりにアルマ
テックスWP640（三井東圧化学社製）、エルバサイ

ト2045を用いた以外は、実施例59～65に準じて
電子写真感光体を評価した。その結果を表15に示す。

【0099】
【表15】

表 15

	電荷発生 物 質	電荷輸送 物 質	結合剤 樹 脂	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
比較例15	製造例1	Na1	アムテックス WP640	1030	98.2	8.92	740	19.6	2.1	B'
比較例16	製造例6	Na1		1120	97.1	9.33	850	32.5	2.3	B'
比較例17	τ型無金属 フタロシアニン	Na1		1122	96.2	測定不可	980	56.2	3.1	F
比較例18	塩化7ルミカム フタロシアニン	Na1		1030	90.1	7.57	400	66.6	2.8	B'
比較例19	製造例5	Na1	エムテイト 2045	1220	99.3	測定不可	1160	55.4	2.9	F
比較例20	製造例3	Na1		1000	96.2	12.2	760	62.7	3.2	E
比較例21	製造例4	Na1		950	97.9	11.5	530	48.8	2.8	D'
比較例22	製造例1	Na1		560	65.2	5.82	320	50.4	2.4	C'
比較例23	製造例6	Na1	エムテイト 2045	825	55.0	6.23	420	61.3	3.2	E
比較例24	τ型無金属 フタロシアニン	Na1		320	36.8	0.23	240	72.5	3.7	F
比較例25	塩化7ルミカム フタロシアニン	Na1		70	11.2	測定不可	40	50.9	4.3	F
比較例26	製造例5	Na1		480	60.3	4.59	330	61.3	2.6	E
比較例27	製造例3	Na1		520	65.5	5.12	500	58.4	3.5	F
比較例28	製造例4	Na1		550	58.8	6.97	510	65.4	2.9	F

【0100】比較例29～35

実施例59～65において架橋剤としてメラミン樹脂ML289の代わりにエポキシ樹脂エポコート828（油化シェルエポキシ社製）を用い、配合量をポリビニルブチラール樹脂エスレックKS-5Zを1.0g、エポコート828を3.5gとした以外は、実施例59～65

に準じて電子写真感光体を評価した。その結果を表16に示す。また、乾燥時とNH₄H₂PO₄飽和水溶液調湿下での重量変化から吸水率を評価した。その結果も表16に示す。

【0101】

【表16】

表 16

	電荷発生 物 質	電荷輸送 物 質	架橋剤	初期帯電 V ₀ (-V)	暗減衰 DDR(%)	感度 E _{1/2} (mJ/m ²)	残留電位V _r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
比較例29	製造例1	Na1	エポキシ 828	510	55.8	2.03	20	35.5	5.6	C'
比較例30	製造例6	Na1		530	60.2	4.58	50	38.8	5.4	B'
比較例31	τ型無金属 74037ニソ	Na1		325	40.3	測定不可	10	56.8	5.7	F
比較例32	塩化74037ニソ	Na1		50	12.2	測定不可	0	72.5	5.4	F
比較例33	製造例5	Na1		435	65.4	2.92	30	45.5	5.5	F
比較例34	製造例3	Na1		380	49.5	1.31	20	36.7	5.7	F
比較例35	製造例4	Na1		470	54.8	0.83	10	43.3	5.6	B'

【0102】実施例87～96
 実施例59～65において結合剤樹脂の重量（表中、B
 Pと示す）と、架橋剤の重量（表中、CAと示す。但
 し、固形分の重量で示す）が表17に示すような関係と
 なるように結合剤樹脂と架橋剤の配合量を変更した以外

は、実施例59に準じて電子写真感光体を評価した。そ
 の結果を表17に示す。

【0103】

【表17】

表 17

	電荷発生 物 質	BP : CA	電荷輸送初期帯電 物 質 $V_0(-V)$	暗減衰 DDR (%)	感度 $E_{1/2}$ (mJ/m ²)	残留電位 V_r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例87	製造例 1	3.2:6.8	Na 1 850	93.3	3.18	52	0.8	1.3	A
実施例88	製造例 1	1.8:8.2	Na 1 1020	89.8	2.70	47	1.7	2.1	A
実施例89	製造例 6	3.2:6.8	Na 1 950	88.4	5.96	58	7.1	1.4	A
実施例90	製造例 5	1.8:8.2	Na 1 1010	91.2	6.03	63	2.3	1.9	A
実施例91	τ 型無金屬 74077ニ	3.2:6.8	Na 1 740	84.3	4.38	51	4.6	1.6	A
実施例92	τ 型無金屬 74077ニ	1.8:8.2	Na 1 820	86.2	4.56	48	5.8	2.3	A
実施例93	塩化74ミニカム 74077ニ	3.2:6.8	Na 1 750	80.3	3.88	28	8.7	1.8	A
実施例94	塩化74ミニカム 74077ニ	1.8:8.2	Na 1 720	82.2	4.17	23	9.8	1.9	A
実施例95	製造例 5	3.2:6.8	Na 1 830	87.2	3.39	43	1.4	1.4	A
実施例96	製造例 5	1.8:8.2	Na 1 940	84.5	3.64	57	1.3	2.2	A

【0104】実施例97~106

実施例59~65において1-メトキシ-2-プロパノールの代わりに、メチルエチルケトン（表中、MEKと記載する）を用い、表18に示す重量比の組成の1-メトキシ-2-プロパノールとの混合溶媒を用いた以外

は、実施例59に準じて電子写真感光体を評価した。その結果を表18に示す。

【0105】

【表18】

表 18

	電荷発生 物質	1-メトキシ-2-プロパノール : MEK物	電荷輸送初期帯電 物質	$V_0 (-V)$	暗減衰 DDR (%)	感度 $E_{1/2}$ (mJ/m ²)	残留電位 V_r (-V)	沈降性 (%)	吸水率 (%)	面質
実施例97	製造例1	70 : 30	Na1	880	92.4	2.91	53	1.9	1.5	A
実施例98	製造例1	30 : 70	Na1	910	90.2	3.15	55	3.3	0.9	A
実施例99	製造例6	70 : 30	Na1	950	86.4	5.76	48	8.6	1.3	A
実施例100	製造例5	30 : 70	Na1	840	85.2	5.93	56	12.3	1.4	A
実施例101	τ 型無金属 7ホジニン	70 : 30	Na1	820	82.2	4.66	63	5.5	0.8	A
実施例102	τ 型無金属 7ホジニン	30 : 70	Na1	830	85.2	4.21	59	7.3	1.7	A
実施例103	塩化7ホジニウム 7ホジニン	70 : 30	Na1	700	78.3	3.28	28	8.9	1.5	A
実施例104	塩化7ホジニウム 7ホジニン	30 : 70	Na1	710	75.5	3.22	26	14.6	1.8	A
実施例105	製造例5	70 : 30	Na1	970	87.2	3.29	35	3.4	0.6	A
実施例106	製造例5	30 : 70	Na1	1020	89.5	3.54	54	3.3	1.3	A

【0106】実施例107～116

実施例59～65において1-メトキシ-2-プロパノールの代わりに、酢酸エチル（表中、AcOEtと記載する）を用い、表19に示す重量比の組成の1-メトキシ-2-プロパノールとの混合溶媒を用いた以外は、実

施例59に準じて電子写真感光体を評価した。その結果を表19に示す。

【0107】

【表19】